



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

GROUP 1700  
MAY 08 2003  
RECEIVED

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 8月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-257559

出願人

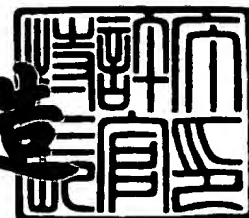
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 5月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3037716

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF835493

【提出日】 平成12年 8月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41N 3/03  
G03F 7/09 501

【発明の名称】 平版印刷版用アルミニウム支持体とその製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 増田 義孝

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 西野 温夫

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 上杉 彰男

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800463

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版用アルミニウム支持体とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム板を、少なくとも、電気化学的な粗面化工程を 2 工程以上有し、かつ、該電気化学的な粗面化工程の間にエッチング工程またはデスマット工程を有する処理工程で処理して得られる平版印刷板用アルミニウム支持体であって、

支持体表面について、J I S B 0 6 1 0 - 1 9 8 7 に準拠してカットオフ値 0. 8 m m、評価長さ 6 m m で測定したろ波うねり曲線において、深さ 0. 3  $\mu$  m 以上のうねりが 3 5 ~ 6 0 個、深さ 1. 0  $\mu$  m 以上のうねりが 5 個以下であり、

支持体表面について、J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に準拠してカットオフ値 0. 8 m m、評価長さ 6 m m で測定した算術平均粗さが、0. 3 5 ~ 0. 5  $\mu$  m であり、

支持体表面の全面に、直径 0. 5 ~ 2  $\mu$  m の均質なハニカムピットを有することを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体。

【請求項 2】

支持体表面の J I S Z 8 7 4 1 - 1 9 9 7 に規定される 8 5 度光沢度が 3 0 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体。

【請求項 3】

前記処理工程が、最後に親水化処理工程を有する請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版用アルミニウム支持体。

【請求項 4】

アルミニウム板を、少なくとも、電気化学的な粗面化工程を 2 工程以上有し、かつ、該電気化学的な粗面化工程の間にエッチング工程またはデスマット工程を有する処理工程で処理する平版印刷板用アルミニウム支持体の製造方法であって、

一の電気化学的な粗面化工程によって、J I S B 0 6 1 0 - 1 9 8 7 に準拠

してカットオフ値 0.8 mm、評価長さ 6 mm で測定したる波うねり曲線において、深さ 0.3  $\mu$ m 以上のうねりが 35 ~ 60 個、深さ 1.0  $\mu$ m 以上のうねりが 5 個以下である表面を形成した後に、更に電気化学的な粗面化工程を行うことを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はオフセット印刷等に利用される平版印刷版用アルミニウム支持体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

平版印刷法は水と油が本質的に混じり合わないことを利用した印刷方式であり、これに使用される平版印刷版の印刷版面には、水を受容して油性インキを反撥する領域（以下、この領域を「非画像部」という。）と、水を反撥して油性インキを受容する領域（以下、この領域を「画像部」という。）が形成される。

【0003】

平版印刷版に使用されるアルミニウム支持体は、その表面が非画像部を担うように使用されるため、親水性および保水性が優れていること、更にはその上に設けられる感光層との密着性が優れていること等の相反する種々の性能が要求される。

支持体の親水性が低すぎると、印刷時に非画像部にインキが付着するようになり、ブランケット胴の汚れ、ひいてはいわゆる地汚れが発生する。また、支持体の保水性が低すぎると、印刷時に湿し水を多くしないとシャドー部のつまりが発生する。よって、いわゆる水幅が狭くなる。

【0004】

また、近年、画像形成技術の発展に伴い、細くビームを絞ったレーザー光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿等を直接版面上に形成させ、フィルム原稿を用いず直接製版することが可能となってきた。例えば、感光層中で光熱変換を起こすことによってアルカリ可溶性が増し、ポジ画像を形成する、いわ

ゆるサーマルタイプの平版印刷版においては、レーザー光照射によって感光層中で光熱変換物質により熱が発生してその熱が画像形成反応を引き起こす。

ここで、粗面化され、陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム支持体の表面に、粗面化処理に起因する深いくぼみが存在すると、その部分の感光層の厚みが厚くなるため、くぼみの底部では画像形成反応が不十分となり、非画像部に局部的な残膜（以下「ポツ状残膜」ともいう。）が発生し、印刷時の非画像部の汚れの原因となってしまうという問題がある。

また、印刷作業において水目盛りの微妙な調整をする際には、版面の水の光沢感を基に水量を判断しているため、粗面化処理後のくぼみが浅いと、非画像部の光沢感が増し、印刷時の水量の微調整がしづらくなるという問題がある。

#### 【0005】

上述したような問題を解決するために、以前より支持体表面の形状を特定のものとする提案がなされてきている。

例えば、特開平9-86068号公報には、ピット径 $1.5\mu\text{m}$ 以下における「ピット径」と「径に垂直な方向の最大深さ」の一次回帰分析による直線の勾配が0.300以下であるピット形状を持つ粗面形状にすることにより、印刷時に非画像部の汚れの発生が防止され、優れたボールペン適性を得ることが提案されている。しかし、前記公報に示された方法では、ポツ状残膜の問題は解消されうるが、印刷時の水量微調整のしやすさおよび水幅の広さは不十分であった。

また、特開平6-135175号公報には、少なくとも2種類のブラシで粗面化するブラシグレイン工程を含むことにより、地汚れとシャドー部のつまりを防止することが提案されている。前記公報に示された方法では、印刷時の水量微調整のしやすさおよび水幅の広さは十分であるが、ポツ状残膜の問題が十分に解決されているとはいえなかった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、ブランケット胴が汚れにくく、非画像部に局所的な残膜がなく、印刷時の湿し水の微調整がしやすく、かつ、水を絞ったときにインキが絡みにくい平版印刷版用アルミニウム支持体およびその製造方法を提供するこ

とを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、感光層を塗布する前のアルミニウム支持体を①支持体表面について、J I S B 0 6 1 0 - 1 9 8 7 に準拠してカットオフ値 0 . 8 m m、評価長さ 6 m m で測定したろ波うねり曲線において、深さ 0 . 3  $\mu$  m 以上のうねりが 3 5 ~ 6 0 個、深さ 1 . 0  $\mu$  m 以上のうねりが 5 個以下であり、②支持体表面について、J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に準拠してカットオフ値 0 . 8 m m、評価長さ 6 m m で測定した算術平均粗さが、0 . 3 5 ~ 0 . 5  $\mu$  m であり、③支持体表面の全面に、直径 0 . 5 ~ 2  $\mu$  m の均質なハニカムピットを有するものとするることにより、ブランケット胴が汚れにくく、非画像部に局所的な残膜がなく、印刷時の湿し水の微調整がしやすく、水を絞ったときにインキの絡みが発生しにくくなることを見出し、本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体を完成した。

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、アルミニウム板を、少なくとも、電気化学的な粗面化工程を 2 工程以上有し、かつ、該電気化学的な粗面化工程の間にエッチング工程またはデスマット工程を有する処理工程で処理して得られる平版印刷板用アルミニウム支持体であって、

支持体表面について、J I S B 0 6 1 0 - 1 9 8 7 に準拠してカットオフ値 0 . 8 m m、評価長さ 6 m m で測定したろ波うねり曲線において、深さ 0 . 3  $\mu$  m 以上のうねりが 3 5 ~ 6 0 個、深さ 1 . 0  $\mu$  m 以上のうねりが 5 個以下であり、

支持体表面について、J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に準拠してカットオフ値 0 . 8 m m、評価長さ 6 m m で測定した算術平均粗さが、0 . 3 5 ~ 0 . 5  $\mu$  m であり、

支持体表面の全面に、直径 0 . 5 ~ 2  $\mu$  m の均質なハニカムピットを有することを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体を提供する。

【 0 0 0 9 】

支持体表面の J I S Z 8 7 4 1 - 1 9 9 7 に規定される 8 5 度光沢度が 3 0 以下であるのが好ましい。

【 0 0 1 0 】

前記処理工程が、最後に親水化処理工程を有するのが好ましい態様の一つである。

【 0 0 1 1 】

また、本発明者は、ブランケット胴が汚れにくく、非画像部に局所的な残膜がなく、印刷時の湿し水の微調整がしやすく、かつ、水を絞ったときにインキの絡みが発生しにくい平版印刷版用アルミニウム支持体を得るためには、

一の電気化学的な粗面化工程によって、J I S B 0 6 1 0 - 1 9 8 7 に準拠してカットオフ値 0 . 8 m m、評価長さ 6 m m で測定したろ波うねり曲線において、深さ 0 . 3  $\mu$  m 以上のうねりが 3 5 ~ 6 0 個、深さ 1 . 0  $\mu$  m 以上のうねりが 5 個以下である表面を形成した後に、更に電気化学的な粗面化工程を行うことが好適であることを見出し、本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法を完成した。

【 0 0 1 2 】

即ち、本発明は、アルミニウム板を、少なくとも、電気化学的な粗面化工程を 2 工程以上有し、かつ、該電気化学的な粗面化工程の間にエッチング工程またはデスマット工程を有する処理工程で処理する平版印刷板用アルミニウム支持体の製造方法であって、

一の電気化学的な粗面化工程によって、J I S B 0 6 1 0 - 1 9 8 7 に準拠してカットオフ値 0 . 8 m m、評価長さ 6 m m で測定したろ波うねり曲線において、深さ 0 . 3  $\mu$  m 以上のうねりが 3 5 ~ 6 0 個、深さ 1 . 0  $\mu$  m 以上のうねりが 5 個以下である表面を形成した後に、更に電気化学的な粗面化工程を行うことを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

<アルミニウム板（圧延アルミ）>



本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体に用いられるアルミニウム板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板のほか、アルミニウムを主成分とし微量の異元素を含む合金板や、アルミニウムまたはアルミニウム合金がラミネートされまたは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙を用いることもできる。更に、特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートを用いることもできる。

## 【0014】

以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる各種の基板をアルミニウム板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれてもよい異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等があり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。

## 【0015】

本発明においては、純アルミニウム板を用いるのが好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に用いられるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材もの、例えば、JIS A1050、JIS A1100、JIS A3103、JIS A3005、JIS A3004、国際登録合金 3103A等のアルミニウム合金板を適宜利用することができる。また、アルミニウム板の製造方法は、連続鋳造方式およびDC鋳造方式のいずれでもよく、DC鋳造方式の中間焼鈍や、均熱処理を省略したアルミニウム板も用いることができる。最終圧延においては、積層圧延や転写等により凹凸を付けたアルミニウム板を用いることもできる。また、本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、0.1mm~0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさおよびユーザーの希望により適宜変更することができる。

## 【0016】

本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体は、上記アルミニウム板を、少なくとも、電気化学的な粗面化工程を2工程以上有し、かつ、該電気化学的な粗面化工程の間にエッチング工程またはデスマット工程を有する処理工程で処理して得られる。この処理工程には、2工程以上の電気化学的な粗面化工程、および、エッチング工程またはデスマット工程が含まれるが、更に以下のように各種の工程が含まれていてもよい。

## 【 0 0 1 7 】

## ＜機械的な粗面化＞

特開平6-135175号公報および特公昭50-40047号公報に記載されている機械的な粗面化処理を行う。機械的な粗面化処理は、第1の電気化学的な粗面化処理の前に行うのが好ましい。毛径0.2～0.9mmの回転するナイロンブラシロールとアルミニウム板表面に供給されるスラリー液で機械的に粗面化することが有利である。スラリー液を吹き付ける方式、ワイヤーブラシを用いる方式、凹凸を付けた圧延ロールの表面形状をアルミニウム板に転写する方式等を用いてもよい。

## 【 0 0 1 8 】

機械的な粗面化処理においては、まず、ブラシグレイニングを行うに先立ち、所望により、アルミニウム板の表面の圧延油を除去するための脱脂処理、例えば、界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われてもよい。

引き続いて、1種類または、毛径が異なる少なくとも2種類のブラシを用いて、研磨スラリー液をアルミニウム板表面に供給しながら、ブラシグレイニングを行う。前記ブラシグレイニングにおいて最初に用いるブラシを第1ブラシと呼び、最後に用いるブラシを第2ブラシと呼ぶ。前記グレイニング時、図1に示すように、アルミニウム板1を挟んでローラ状ブラシ2および4と、それぞれ二本の支持ローラ5、6および7、8とを配置する。二本の支持ローラ5、6および7、8は、互いの外面の最短距離がローラ状ブラシ2および4の外径よりそれぞれ小さくなるように配置され、アルミニウム板1がローラ状ブラシ2および4により加圧され、二本の支持ローラ5、6および7、8の間に押し入れられるような状態

でアルミニウム板を一定速度で搬送し、かつ、研磨スラリー液3をアルミニウム板上に供給してローラ状ブラシを回転させることにより表面を研磨するのが好ましい。

#### 【0019】

本発明に用いられるブラシとしては、ローラ状の台部にナイロン、ポリプロピレン、動物毛、スチールワイヤ等のブラシ材を均一な毛長および植毛分布をもって植え込んだもの、台部に小穴を開けてブラシ毛束を植え込んだもの、チャンネルローラ型のもの等が好ましく用いられる。

中でも、好ましい材料はナイロンであり、好ましい植毛後の毛長は10～200mmである。好ましい毛径は0.24～0.83mmであり、より好ましくは0.295～0.6mmである。毛の断面形状は円であるのが好ましい。毛径が0.24mm未満であるとシャドウ部での汚れ性能が悪くなる場合があり、0.83mmを超えるとブランケット胴の汚れが悪くなる場合がある。毛の材質はナイロンであるのが好ましく、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10等が好適に用いられるが、引張強さ、耐摩耗性、吸水による寸法安定性、曲げ強さ、耐熱性、回復性等の点で、ナイロン6・10であるのが最も好ましい。

#### 【0020】

ブラシの本数は、好ましくは1～10本であり、より好ましくは1～6本である。ブラシローラは、特開平6-135175号公報に記載のように毛径の異なるブラシローラを組み合わせてもよい。支持ローラは、ゴムまたは金属面を有し真直度のよく保たれたものが用いられる。ブラシローラの回転方向は、図1に示すようにアルミニウム板の搬送方向に対して順転で行うのが好ましいが、ブラシローラが多数本の場合は一部のブラシローラを逆転としてもよい。

#### 【0021】

本発明に用いられる研磨剤は公知の物が使用できる。例えば、パミストン、ケイ砂、水酸化アルミニウム、アルミナ粉、火山灰、カーボランダム、金剛砂等の研磨剤、またはこれらの混合物を用いることができる。中でも、平均粒径5～150 $\mu$ m、比重1.05～1.3の研磨剤が好ましい。

#### 【0022】

### ＜第 1 エッチング処理＞

酸性水溶液中での電解研磨処理、または、酸性水溶液中もしくはアルカリ水溶液中での化学的なエッチング処理が行われる。

前記アルミニウム板（圧延アルミ）の表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜を除去することを目的として、また、前記機械的粗面化によって生成した凹凸のエッジ部分を溶解し、滑らかなうねりを持つ表面を得ることを目的としてエッチング処理が行われる。

かかる化学的エッチング方法の詳細については、米国特許第 3 8 3 4 3 9 8 号明細書等に記載されている。酸性水溶液に用いられる酸としては、特開昭 5 7 - 1 6 9 1 8 号公報に記載されているように、フッ酸、フッ化ジルコン酸、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸等があり、これらを単独でまたは組み合わせて用いることができる。アルカリ水溶液に用いられるアルカリとしては、特開昭 5 7 - 1 6 9 1 8 号公報に記載されているように、水酸化カリウム、第三リン酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等があり、これらを単独でまたは組み合わせて用いることができる。酸性水溶液の濃度は、0. 5 ～ 2 5 質量％であるのが好ましく、1 ～ 5 質量％であるのが特に好ましい。酸性水溶液中に溶解しているアルミニウムは 0. 5 ～ 5 質量％であるのが好ましい。アルカリ水溶液の濃度は、5 ～ 3 0 質量％であるのが好ましく、2 0 ～ 3 0 質量％であるのが特に好ましい。アルカリ水溶液中に溶解しているアルミニウムの濃度は、0. 5 ～ 3 0 質量％であるのが好ましい。酸性水溶液またはアルカリ水溶液によるエッチングは、液温 4 0 ～ 9 0 ℃ で 1 ～ 1 2 0 秒処理するのが好ましい。エッチング処理の量は、1 ～ 3 0 g / m<sup>2</sup> 溶解するのが好ましく、1. 5 ～ 2 0 g / m<sup>2</sup> 溶解するのがより好ましい。

【 0 0 2 3 】

### ＜第 1 デスマット処理＞

前記第 1 エッチング処理をアルカリ性の水溶液を用いて行った場合には、一般にアルミニウムの表面にスマットが生成するので、この場合にはリン酸、硝酸、硫酸、塩酸、クロム酸、または、これらのうちの 2 種以上の酸を含む混酸でデスマット処理を施すことが好ましい。デスマット時間は 1 ～ 3 0 秒であるのが好ま

しい。液温は常温から70℃で実施される。

電気化学的な粗面化処理後のデスマット処理は省略することもできる。また、電気化学的な粗面化処理で用いる電解液のオーバーフロー廃液を使用するときは、デスマット処理の後の水洗工程は省略してもよいが、アルミニウム板が乾いてデスマット液中の成分が析出しないように濡れたままの状態アルミニウム板をハンドリングする必要がある。

#### 【0024】

＜第1電解粗面化（塩酸または硝酸を主体とする水溶液中での電気化学的な予備粗面化）処理＞

本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体を得るための処理工程には、2工程以上の電気化学的な粗面化（以下「電解粗面化」ともいう。）工程が含まれる。本発明においては、電解粗面化工程が2工程である場合には、先に行われるものを第1電解粗面化といい、後に行われるものを第2電解粗面化という。また、電解粗面化工程が3工程以上である場合は、2工程である場合における第1電解粗面化の前、第1電解粗面化と第2電解粗面化との間および第2電解粗面化の後のうちのいずれに更なる電解粗面化工程を有していてもよく、それらは第1電解粗面化および第2電解粗面化と同じ条件であっても異なる条件であってもよい。

#### 【0025】

塩酸または硝酸を主体とする水溶液中での交流または直流を用いた電気化学的な粗面化処理は、重なり合わずに均一な大きさに均一に分布する凹凸を得ることを目的として行う。

塩酸を主体とする水溶液は、通常交流を用いた電気化学的な粗面化に用いるものを使用でき、1～100g/Lの塩酸水溶液に、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、次亜塩素酸ナトリウム等の塩素イオンを有する塩素化合物を1g/L以上かつ飽和するまでの量で添加して使用することができる。また、塩酸を主体とする水溶液には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。温度は20～50℃であるのが好ましく、30～40℃であるのがより好ましい。

## 【0026】

本発明における電気化学的な粗面化に用いられる交流の一例である台形波としては、図2に示したものが挙げられる。電流が0からピークに達するまでの時間(TP)は、0.5～2 msecであるのが好ましい。0.5 msecよりも短いと、アルミニウム板の進行方向と垂直に発生するチャタマークという処理ムラが発生しやすい。TPが2 msecよりも長いと、電気化学的な粗面化に用いる電解液中のアンモニウムイオン等に代表される硝酸液中での電解処理で、自然発生的に増加する微量成分の影響を受けやすくなり、均一な粗面化処理が行われにくくなる。その結果、汚れ性能が低下する傾向にある。台形波交流のDUTY比は1:2から2:1のものが使用可能であるが、特開平5-195300公報に記載のようにアルミニウムにコンダクタロールを用いない間接給電方式においてはDUTY比1:1のものが好ましい。台形波交流の周波数は50～150 Hzであるのが好ましく、60～120 Hzであるのがより好ましい。

## 【0027】

この第1電解粗面化工程は、特開平1-141094号公報に記載されているような直流を用いた電気化学粗面化としてもよい。直流粗面化処理は、酸性水溶液中で直流電圧を用いて電気化学的に粗面化を行う。酸性水溶液中で直流電圧を用いて電気化学的に粗面化は、電解槽に酸性水溶液を充填し、この酸性水溶液中に陽極と陰極とを交互に配置し、これらの陽極と陰極との間に直流電圧を印加するとともに、アルミニウム板をこれらの陽極および陰極と任意の間隔を保って通過させて行う。

## 【0028】

酸性水溶液は、通常の交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを用いることができ、例えば、塩酸、硝酸等を主体とする水溶液がある。これらの中では、硝酸を主体とする水溶液が好ましい。硝酸を主体とする水溶液の場合、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオンを含有する硝酸化合物を用いることができる。また、アルミニウム塩、アンモニウム塩等の1種以上を1～150 g/Lの量で混合するのが好ましい。なお、アンモニウムイオンは硝酸水溶液中で電解処理することによっても、自然発生的に増加して

いく。また、酸性水溶液中には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属を溶解していてもよい。更に、アンモニウムイオン、硝酸イオン等を添加してもよい。

## 【0029】

酸性水溶液の濃度は、 $1.0\text{ g/L}$ 以上かつ飽和濃度までの濃度であるのが好ましく、 $5\sim 100\text{ g/L}$ であるのがより好ましい。濃度が $1.0\text{ g/L}$ 未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇する場合がある。濃度が $100\text{ g/L}$ を超えると、設備の耐蝕性に問題が生じる場合がある。また、酸性水溶液の温度は $30\sim 55^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、 $35\sim 50^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましい。温度が $30^{\circ}\text{C}$ 未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇する場合がある。温度が $55^{\circ}\text{C}$ を超えると、設備の耐蝕性に問題が生ずる場合がある。

陰極は、例えば、白金、ステンレス、カーボン、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウム、またはこれらの合金を用いることができる。陰極としてチタンを使用する場合、その表面に白金系の金属を被覆し、その後、 $400\sim 10000^{\circ}\text{C}$ で $30\sim 60$ 分間熱処理することにより、耐蝕性のある陰極とすることができる。陰極の表面は、水酸化物の析出による電解電圧上昇を防ぐため、できるだけ鏡面に近いほうが好ましい。

## 【0030】

本発明でいう直流電圧とは、連続直流電圧はもちろん、商用交流をダイオード、トランジスタ、サイリスタ、GTO等で整流したものや、矩形のパルス直流等をいい、一般的な直流の定義にあてはまる極性の変化しない電圧のことをいう。特に、リップル率 $10\%$ 以下の連続直流電圧が好ましい。電流密度は $20\sim 200\text{ A/dm}^2$ であるのが好ましく、 $50\sim 120\text{ A/dm}^2$ であるのがより好ましい。電気化学的な粗面化でアルミニウム板に加わる電気量は $10\sim 1000\text{ C/dm}^2$ であるのが好ましく、 $40\sim 600\text{ C/dm}^2$ であるのがより好ましい。

## 【0031】

直流電圧を用いた粗面化処理において、陽極および陰極は、それぞれ一つの部材で構成しても、複数の電極片を組み合わせて構成してもよい。簡単かつ安価に

製作でき、しかも電流分布を均一にできるので、複数の電極片を組み合わせで構成することが好ましい。複数の電極片を組み合わせで製作する場合、例えば、複数の電極片を所定間隔で平行に配置したり、複数の電極片を 1 ～ 5 mm 程度の絶縁体を介して平行に配置したりする。このような電極片の形状は特に限定されず、角棒状であっても丸棒状であってもよい。また、絶縁体としては、電気絶縁性と耐薬品性とを兼ね備えた材料が好ましく、塩化ビニル、ゴム、テフロン、FRP 等を用いる。陽極および陰極の長さ  $L$  (m) は、それぞれ、アルミニウム板の通過速度を  $V$  (m/sec) としたときに、 $0.05V \sim 5V$  (m) であるのが好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

陽極は、チタン、タンタル、ニオブ等のバルブ金属にプラチナ等の白金族系の電極をメッキまたはクラッドした電極やフェライト電極を用いることができる。フェライト電極は、長尺電極の製造が困難なため、2 本以上の電極を突き合わせまたは重ね合わせ接続とするが、接合部が処理ムラの発生原因となるので、アルミニウム板の進行方向に沿って電極の接合部の位置が進行方向に対して垂直方向で同じ位置に重ならないように千鳥状に配置する。陽極とアルミニウム板との距離は 10 ～ 50 mm であるのが好ましく、15 ～ 30 mm であるのがより好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

直流を用いた電気化学的な粗面化に用いる装置は、酸性水溶液中で一对以上の陽極と陰極とを交互に配置し、その上をアルミニウム板を通過させる粗面化方式を用いることが有利である。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造における直流電圧を用いた電気化学的な粗面化処理に用いる装置を図を用いて説明する。

図 3 に示す直流電圧を用いた粗面化処理装置には、まず最初にアルミニウム板のアノード電解処理を行う電解槽が設けられ、つぎにアルミニウム板のカソード電解処理を行う電解槽が設けられている。図 4 に示す装置には、一つの電解槽の中に、アルミニウム板のカソード電解処理を行う陽極とアルミニウム板のアノー



ド処理を行う陰極とがそれぞれ設けられている。

【0035】

<第2エッチング処理>

酸性水溶液中での電解研磨処理、または、酸性水溶液中もしくはアルカリ水溶液中での化学的なエッチング処理が行われる。

第2エッチング処理は、前段の電気化学的な粗面化で生成したスマット成分を速やかに除去する目的で行われる。この第2エッチング処理により後段で行う電気化学的な粗面化で、ハニカムピットを均一に生成することができるようになる。エッチング量は $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましい。エッチングに用いられる水溶液の組成、温度、処理時間等は、第1エッチング処理について上述した範囲から選択される。

【0036】

<第2デスマット処理>

上述した第1デスマット処理と同様である。

【0037】

<第2電解粗面化（塩酸または硝酸を主体とする水溶液中での電気化学的な粗面化）処理>

交流粗面化処理は、酸性水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行い、ハニカムピットを生成する。このハニカムピットの生成により、第1の電解粗面化工程で得られる表面との二重構造を有する表面が得られる。

酸性水溶液は、通常的交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いられるものを用いることができ、例えば、塩酸、硝酸等を主体とする水溶液がある。これらの中では、硝酸を主体とする水溶液が好ましい。硝酸を主体とする水溶液の場合、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオンを有する硝酸化合物を用いることができる。また、アルミニウム塩、アンモニウム塩等の1種以上を $1 \sim 150 \text{ g/L}$ の量で混合するのが好ましい。なお、アンモニウムイオンは硝酸水溶液中で電解処理することによっても、自然発生的に増加していく。また、酸性水溶液中には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属を溶解していてもよい。

更に、アンモニウムイオン、硝酸イオン等を添加してもよい。

【0038】

酸性水溶液の濃度は、 $1.0\text{ g/L}$ 以上かつ飽和濃度までの濃度であるのが好ましく、 $5\sim 100\text{ g/L}$ であるのがより好ましい。濃度が $1.0\text{ g/L}$ 未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇する場合がある。濃度が $100\text{ g/L}$ を超えると、設備の耐蝕性に問題が生じる場合がある。また、酸性水溶液の温度は $30\sim 55^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましい。温度が $30^{\circ}\text{C}$ 未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇する場合がある。温度が $55^{\circ}\text{C}$ を超えると、設備の耐蝕性に問題が生ずる場合がある。

【0039】

本発明における電気化学的な粗面化に用いられる交流の一例である台形波は、図2に示したものをいう。電流が0からピークに達するまでの時間（TP）は、 $0.5\sim 2\text{ msec}$ であるのが好ましい。 $0.5\text{ msec}$ よりも短いと、アルミニウム板の進行方向と垂直に発生するチャタマークという処理ムラが発生しやすい。TPが $2\text{ msec}$ よりも長いと、電気化学的な粗面化に用いる電解液中のアンモニウムイオン等に代表される硝酸液中での電解処理で、自然発生的に増加する微量成分の影響を受けやすくなり、均一な粗面化処理が行われにくくなる。その結果、汚れ性能が低下する傾向にある。台形波交流のDUTY比は1：2から2：1のものが使用可能であるが、特開平5-195300公報に記載のようにアルミニウムにコンダクタロールを用いない間接給電方式においてはDUTY比1：1のものが好ましい。台形波交流の周波数は $50\sim 70\text{ Hz}$ であるのが好ましい。 $50\text{ Hz}$ よりも低いと主極のカーボン電極が溶解しやすくなり、 $70\text{ Hz}$ よりも大きいと電源回路上のインダクタンス成分の影響を受けやすくなり、電源コストが高くなる。

この工程は、特開平1-141094号公報に記載されているような直流を用いた電気化学的な粗面化処理としてもよい。

【0040】

本発明において交流を用いた電気化学的な粗面化を行う際の好ましいラジアル型の装置を図5に示す。図5において、11はアルミニウム板であり、12はア

ルミニウム板を支えるラジアルドラムローラである。アルミニウム板はカーボン製の主極 1 3 a、1 3 b および主極であるカーボンの溶解を防止するために設けられるフェライト、白金等の補助陽極 1 8 とクリアランスを一定に保って走行している。クリアランスは通常 3 ～ 5 0 mm 程度が適当である。主電極と補助電極の処理長さの比、主極 1 3 a と 1 3 b の長さの比は求める電解条件によって異なる。主極 1 3 a と 1 3 b の長さの比は 1 : 2 から 2 : 1 の範囲から選択できるが、できるだけ 1 : 1 となるようにするのが好ましい。主極 1 3 a または 1 3 b と補助陽極 1 8 の処理長さの比は 1 : 1 から 1 : 0. 1 であるのが好ましい。また、チャタマークと呼ばれるアルミニウム板の進行方向と垂直に発生する横縞状の処理ムラを抑えるため、特公昭 6 3 - 1 6 0 0 0 号公報に記載のように低電流密度処理を行う図 6 に示すソフトスタートゾーンを 1 3 a、1 3 b の電極の先頭に設けるのが好ましい。主極 1 3 はラジアルドラムローラ 1 2 に沿って R (曲げ) をつけることが難しいので、特開平 5 - 1 9 5 3 0 0 号公報に記載のようにインシュレーターと呼ばれる厚さ 1 ～ 5 mm の絶縁体を挟んで並べることが通例である。

#### 【 0 0 4 1 】

補助電極に流す電流は、1 9 の整流素子またはスイッチング素子により電源から任意の電流値になるように制御されて分流する。1 9 の整流素子としてはサイリスタ 1 9 a、1 9 b が好ましく、点弧角で補助陽極 1 8 に流れる電流を制御することができる。補助陽極に電流を分流することで主極のカーボン電極の溶解を抑え、電気化学的な粗面化工程での粗面化形状をコントロールすることができる。カーボン電極に流れる電流と、補助陽極に流れる電流の電流比は 0. 9 5 : 0. 0 5 から 0. 7 : 0. 3 であることが好ましい。

#### 【 0 0 4 2 】

液流は、アルミニウム板の進行と平行でもカウンターでもよいが、カウンターの方が処理ムラの発生は少ない。電解処理液 1 4 は電解液供給口 1 5 内に入り、ディストリビュータを経てラジアルドラムローラ 1 2 の幅方向全体に均一に分布するようにキャビティー内に入り、スリット 1 6 より電解液通路 1 7 の中に噴出される。図 5 の電解装置を図 6 のように二つ以上並べて使用してもよい。

## 【0043】

## ＜第3エッチング処理＞

第3エッチング処理は、アルミニウム板表面に生成したスマット成分を除去し、ブラシ汚れおよび地汚れ性能を向上させるために行われる。

酸性水溶液としては、フッ酸、フッ化ジルコン酸、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸等が用いられる。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、第三リン酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等が用いられる。これらの酸性水溶液またはアルカリ水溶液は、それぞれ1種または2種以上を混合して使用することができる。エッチング量は、 $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$  であるのが好ましく、 $0.1 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$  であるのがより好ましい。上記エッチング量を  $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$  の範囲にするには、酸またはアルカリの濃度を  $0.05 \sim 40$  質量%、液温を  $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、処理時間を  $5 \sim 300$  秒間の範囲において行う。

この第3エッチング処理を行った後には、特開平3-104694号公報に記載されているような、平均直径  $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$  のハニカムピットの内部に深さ  $0.1 \mu\text{m}$  以下の凹凸が形成されている。

なお、中性塩水溶液中でアルミニウム板を陰極にして直流電圧を加え電気化学的に軽度なエッチング処理を併用してもよい。

## 【0044】

## ＜第3デスマット処理＞

アルミニウム板表面の軽度なエッチングを行った場合、その表面に不溶解物、即ち、スマットが生成する。このスマットは、リン酸、硫酸、硝酸、クロム酸、またはこれらの混合物で洗浄することにより除去することができる。第3デスマット処理の条件は、第1デスマット処理に記した条件から選ぶことができる。特に、硫酸を主体とする水溶液を用い、液温  $50 \sim 70^\circ\text{C}$  で処理するのが好ましい。

## 【0045】

## ＜陽極酸化処理＞

更に、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成するものならば、いかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸、またはこれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は、電解質の種類によって適宜決めることができる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質の濃度は1～80質量%溶液、液温は5～70℃、電流密度は1～60 A/dm<sup>2</sup>、電圧は1～100 V、電解時間は10秒～5分の範囲にあれば適当である。

## 【0046】

硫酸法は通常直流電流で処理が行われるが、交流を用いることもできる。硫酸の濃度は5～30質量%で使用され、20～60℃の温度で5～250秒間電解処理される。この電解液には、アルミニウムイオンが含まれている方が好ましい。更に、このときの電流密度は1～20 A/dm<sup>2</sup>であるのが好ましい。

リン酸法の場合には、5～50質量%の濃度、30～60℃の温度で、10～300秒間、1～15 A/dm<sup>2</sup>の電流密度で処理されるのが好ましい。

陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m<sup>2</sup>以上であるのが好ましく、2.0～6.0 g/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。陽極酸化皮膜の量が1.0 g/m<sup>2</sup>より少ないと、耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付きやすくなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じやすくなる。

## 【0047】

## &lt;親水化処理&gt;

陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。

本発明における親水化処理としては、例えば、米国特許第2,714,066号、第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号各明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液中で浸せき処理され、または、電解処理される。ほかに、特公昭36-

22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムや、米国特許第3, 276, 868号、第4, 153, 461号および第4, 689, 272号各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。また、電気化学的粗面化処理および陽極酸化処理の後、封孔処理を施したのも好ましい。かかる封孔処理は熱水および無機塩または有機塩を含む熱水溶液への浸せきならびに水蒸気浴等によって行われる。

## 【0048】

なお、上述した本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造における化学的なエッチング処理、デスマット処理、水洗処理および親水化処理に用いる装置は、浸せきであってもよく、また、例えば、図7に示すようなスプレーであってもよい。

また、上述した本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造における電気化学的粗面化処理槽、化学的エッチング槽、デスマット処理槽、水洗処理槽および親水化処理槽を通過したアルミニウム板は、ニップロールによる液切りを行うことにより、各処理をアルミニウム板の幅方向について均一に行うことができる。

## 【0049】

上記の各項目で記載した各処理の詳細については、公知の条件を適宜採用することができる。また、本出願人の出願である特開平9-109570号公報、その他本明細書に挙げた文献の内容は、引用して本明細書の内容とする。

## 【0050】

以上の処理工程で処理して得られる本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体は、以下の表面特性を有する。

①支持体表面について、JIS B0610-1987に準拠してカットオフ値0.8mm、評価長さ6mmで測定したる波うねり曲線において、深さ0.3μm以上のうねりが35～60個、好ましくは40～55個であり、深さ1.0μm以上のうねりが5個以下、好ましくは2個以下である。

深さ0.3μm以上のうねりが35～60個であると、版上の湿し水の微調整がしやすく、水を絞ったときにおいても、網点が絡みにくい。また、深さ1.0

$\mu\text{m}$ 以上のうねりが5個以下であると、非画像部の局所的な残膜がなくなる。

【0051】

②支持体表面について、JIS B0601-1994に準拠してカットオフ値0.8mm、評価長さ6mmで測定した算術平均粗さが、0.35~0.5 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.35~0.45 $\mu\text{m}$ である。

上記範囲であると、版上の湿し水の微調整がしやすく、水を絞ったときにおいても、網点が絡みにくい。

【0052】

③支持体表面の全面に、直径0.5~2 $\mu\text{m}$ の均質なハニカムピットを有する

。これにより、版上の湿し水の微調整がしやすくなり、非画像部の局所的な残膜がなくなる。

【0053】

また、好ましくは支持体表面のJIS Z8741-1997に規定される85度光沢度が30以下であり、より好ましくは15~30である。

上記範囲であると、印刷時の湿し水量の微調整がしやすい。

【0054】

本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法は、

アルミニウム板を、少なくとも、電気化学的な粗面化工程を2工程以上有し、かつ、該電気化学的な粗面化工程の間にエッチング工程またはデスマット工程を有する処理工程で処理し、

一の電気化学的な粗面化工程によって、JIS B0610-1987に準拠してカットオフ値0.8mm、評価長さ6mmで測定したろ波うねり曲線において、深さ0.3 $\mu\text{m}$ 以上のうねりが35~60個、深さ1.0 $\mu\text{m}$ 以上のうねりが5個以下である表面を形成した後に、更に電気化学的な粗面化工程を行うことを特徴とする。

例えば、2工程の電気化学的な粗面化工程を有する場合には、第1の電気化学的な粗面化工程（第1電解粗面化工程）により、上記表面特性を実現するところに特徴がある。

この方法によれば、ブランケット胴が汚れにくく、非画像部に局所的な残膜がなく、印刷時の湿し水微調整がしやすく、かつ、水を絞ったときにインキが絡みにくい平版印刷版用アルミニウム支持体、好ましくは本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造を容易に行うことができる。

## 【 0 0 5 5 】

## ＜感光層＞

本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の上には、従来知られている感光層を設けて、感光性平版印刷版を得ることができ、これを製版処理して得た平版印刷版は、優れた性能を有している。この感光層中に用いられる感光性物質は、特に限定されず、感光性平版印刷版に通常用いられるものを用いることができる。例えば、特開平 6 - 1 3 5 1 7 5 号公報に記載のような各種のものを用いることができる。アルミニウム板には、感光層を塗布する前に、必要に応じて有機下塗層（中間層）が設けられる。この下塗層に用いられる有機下塗層としては従来知られているものを用いることができ、例えば、特開平 6 - 1 3 5 1 7 5 号公報に記載のものを用いることができる。感光層はネガ型でもポジ型でもよい。

また、本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の上には、感熱層を設けて、感熱性平版印刷版を得ることもできる。感熱層はネガ型でもポジ型でもよい。

## 【 0 0 5 6 】

上記のようにして設けられた感光層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、かつ、焼きボケを防止するため、マット層が設けられてもよい。具体的には、特開昭 5 0 - 1 2 5 8 0 5 号公報、特公昭 5 7 - 6 5 8 2 号公報、特公昭 6 1 - 2 8 9 8 6 号公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭 6 2 - 6 2 3 3 7 号公報に記載されているような固体粉末を熱蒸着させる方法等が挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

## 【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

## 1. アルミニウム支持体の作成



## (実施例 1)

(a) 以下のように、厚さ 0.3 mm の幅 1030 mm の J I S A 1050 アルミニウム板を用いて連続的に処理を行った。

(b) アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%、液温 75℃ でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を  $5 \text{ g/m}^2$  溶解し、圧延油や自然酸化皮膜を除去した。その後、スプレーによる水洗を行った。

(c) 液温 30℃ の塩酸濃度 1 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた塩酸を主体とする水溶液は、塩酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

## 【0058】

(d) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸 1 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。) 、液温 35℃ であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 1 m s e c 、D U T Y 比 1 : 1 、周波数 120 H z 、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で  $50 \text{ A/dm}^2$  、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で  $200 \text{ C/dm}^2$  であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

(e) アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を溶解し、前段の塩酸を主体とする水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、アルミニウム板を  $0.3 \text{ g/m}^2$  溶解する軽度のエッチングを行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

## 【0059】

(f) 液温 30℃ の硝酸濃度 1 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質

量%、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

(g) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸濃度1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。)、液温50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが1msec、DUTY比1:1、周波数60Hz、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で60A/dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で210C/dm<sup>2</sup>であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

#### 【0060】

(h) アルミニウム板をカセイソーダ濃度5質量%、アルミニウムイオン濃度0.5質量%でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を0.2g/m<sup>2</sup>溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(i) 液温60℃の硫酸濃度25質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーによる水洗を行った。

(j) 液温35℃の硫酸濃度15質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、直流電圧を用い、電流密度2A/dm<sup>2</sup>で陽極酸化皮膜量が2.7g/m<sup>2</sup>になるように陽極酸化処理を行った。

(k) 各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。得られたアルミニウム支持体は、後述するように平版印刷版の製造に供された。

#### 【0061】

(実施例2)

上記工程 (b) の代わりに下記工程 (1) および (m) を行った以外は、実施例 1 と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

(1) 比重 1.12 のケイ砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。ナイロンブラシの材質は 6・10 ナイロン、毛長は 50 mm、毛の直径は 0.295 mm であった。ナイロンブラシは  $\phi 300$  mm のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラ ( $\phi 200$  mm) の距離は 300 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

(m) アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%、液温 75℃ でスプレーによるエッチング処理をおこない、アルミニウム板を  $5 \text{ g/m}^2$  溶解し、ブラシとスラリー液で生成した凹凸の尖った部分を溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0062】

(実施例 3)

上記工程 (d) の代わりに下記工程 (n) を行い、また、上記工程 (e) においてエッチングのアルミニウム板の溶解量を  $5 \text{ g/m}^2$  とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

(n) 直流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸濃度 1 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量%、アンモニウムイオンを 0.007 質量% 含む。)、液温 50℃ であった。アノードにはフェライト、カソードにはチタンを用いた。電解にはリップル率 20% 以下の直流電圧を用いた。電流密度は  $80 \text{ A/dm}^2$ 、電気量は  $200 \text{ C/dm}^2$  であった。陰極と陽極は一对であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0063】

(比較例 1)

(a) 厚さ 0.3 mm の幅 1030 mm の J I S A 3005 アルミニウム

板を用い、上記工程（d）において、電気化学的な粗面化処理に用いた交流の周波数を60Hzとし、電氣量をアルミニウム板が陽極時の電氣量の總和で100C/dm<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

## 【0064】

## （比較例2）

（a）厚さ0.3mmの幅1030mmのJIS A 3005アルミニウム板を用い、上記工程（d）において、電気化学的な粗面化処理に用いた交流の周波数を60Hzとした以外は、実施例1と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

## 【0065】

## （比較例3）

上記工程（c）においてデスマット処理に液温30℃の塩酸濃度1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。）を用い、上記工程（d）～（f）を行わず、上記工程（g）において電気化学的な粗面化処理の電氣量をアルミニウム板が陽極時の電氣量の總和で600C/dm<sup>2</sup>とし、上記工程（h）においてエッチングのアルミニウム板の溶解量を2g/m<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

## 【0066】

## （比較例4）

上記工程（c）～（e）を行わず、上記工程（g）において電気化学的な粗面化処理に電解液として硝酸濃度2質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%、アンモニウムをイオン0.007質量%含む。）を用い、液温30℃とし、電氣量をアルミニウム板が陽極時の電氣量の總和で400C/dm<sup>2</sup>とし、上記工程（h）においてエッチングのアルミニウム板の溶解量を2g/m<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

## 【0067】

## （比較例5）

上記工程 (b) の代わりに上記工程 (l) および (m) を行い (ただし、(m) においてはエッチングのアルミニウム板の溶解量を  $15 \text{ g/m}^2$  とした。)、上記工程 (c) ~ (e) を行わず、上記工程 (g) において電気化学的な粗面化処理の電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で  $300 \text{ C/dm}^2$  とし、上記工程 (h) においてエッチングのアルミニウム板の溶解量を  $2 \text{ g/m}^2$  とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

## 【0068】

## (比較例 6)

上記工程 (b) の代わりに上記工程 (l) および (m) を行い (ただし、(l) においては用いたブラシの毛の直径を  $0.48 \text{ mm}$  とした。)、上記工程 (c) ~ (e) を行わず、上記工程 (h) においてエッチングのアルミニウム板の溶解量を  $1 \text{ g/m}^2$  とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

## 【0069】

## (比較例 7)

上記工程 (b) の代わりに上記工程 (l) および (m) を行った以外は (ただし、(l) においては用いたブラシの毛の直径を  $0.48 \text{ mm}$  とした。)、実施例 1 と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

## 【0070】

## (比較例 8)

(a) 厚さ  $0.3 \text{ mm}$  の幅  $1030 \text{ mm}$  の J I S A 3005 アルミニウム板を用い、上記工程 (d) において電気化学的な粗面化処理に用いた交流の周波数を  $60 \text{ Hz}$  とし、上記工程 (g) において電気化学的な粗面化処理の電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で  $360 \text{ C/dm}^2$  とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

## 【0071】

## (比較例 9)

上記工程 (g) において電気化学的な粗面化処理の電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で  $270 \text{ C/dm}^2$  とした以外は、実施例 1 と同様の方法

により、アルミニウム支持体を作成した。

【0072】

(比較例10)

上記工程(g)において電気化学的な粗面化処理の電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $360\text{C}/\text{dm}^2$ とした以外は、実施例1と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

【0073】

(比較例11)

上記工程(c)～(e)を行わず、上記工程(g)において電気化学的な粗面化処理に電解液として硝酸濃度1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)を用い、電気量をアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $270\text{C}/\text{dm}^2$ とした以外は、実施例1と同様の方法により、アルミニウム支持体を作成した。

【0074】

## 2. アルミニウム支持体の表面特性

実施例1～3および比較例1～11で得られた各アルミニウム支持体について、表面のろ波うねり曲線、表面の算術平均粗さおよび表面光沢度を測定した。

表面のろ波うねり曲線は、JIS B0610-1987に準拠して、表面粗さ計(東京精密社製Surfcom(470570A)、触針:  $2\mu\text{mR}$ )を用いて、カットオフ値 $0.8\text{mm}$ 、評価長さ $6\text{mm}$ の条件で測定した。得られたろ波うねり曲線のチャートにおいて、深さ $0.3\mu\text{m}$ 以上のうねりおよび深さ $1.0\mu\text{m}$ 以上のうねりの個数をカウントした。

表面の算術平均粗さは、JIS B0601-1994に準拠して、表面粗さ計(東京精密社製Surfcom(470570A)、触針:  $2\mu\text{mR}$ )を用いて、カットオフ値 $0.8\text{mm}$ 、評価長さ $6\text{mm}$ の条件で測定した。

表面光沢度は、光沢度計(スガ試験機社製UGV-4K)を用いて、 $85^\circ$ 光沢度を測定した。

【0075】

また、実施例1～3および比較例1～11で得られた各アルミニウム支持体に

ついて、表面をSEM（日本電子社製）を用いて倍率3750倍で観察したところ、比較例3および4以外の各アルミニウム支持体は、支持体表面の全面に、直径0.5～2 $\mu$ mの均質なハニカムピットを有することが確認された。

なお、各アルミニウム支持体の作成の過程において、第1電解粗面化処理の直後のアルミニウム板についても、上記と同様にし、波うねり曲線を測定し、深さ0.3 $\mu$ m以上のうねりおよび深さ1.0 $\mu$ m以上のうねりの個数をカウントした。

#### 【0076】

### 3. 平版印刷版の作成

(1) 実施例1～3および比較例1～11で得られた各アルミニウム支持体の表面に、下記の工程で中間層、感光層およびマツト層を形成して、乾燥後被覆量2.0g/m<sup>2</sup>の平版印刷版（ポジ型PS版）を作成した。

#### 【0077】

#### ①中間層の形成

中間層は、下記組成の下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥して形成した。乾燥後の被覆量は30mg/m<sup>2</sup>であった。

下塗り液成分：アミノエチルホスホン酸0.10g、フェニルホスホン酸0.15g、 $\beta$ -アラニン0.10g、メタノール40g、純水60g

#### 【0078】

#### ②感光層の形成

中間層の上に下記組成の感光液を塗布し、110℃で1分間乾燥してポジ型感光層を形成した。

感光液成分：1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホニルクロリドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物（米国特許第3, 635, 709号明細書の実施例1に記載されているもの）0.45g、クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂（メタ、パラ比：6対4、重量平均分子量3, 000、数平均分子量1, 100、未反応のクレゾールを0.7質量%含有する。）1.1g、m-クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂（重量平均分子量1, 700、数平均分子量600、未反応のクレゾールを1質量%含有する。）0.3g、

ポリ〔N-（p-アミノスルホニルフェニル）アクリルアミド-コ-ノルマルブチルアクリレート-コ-ジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート〕（特願平3-311241号公報に記載されているもの。各モノマーのモル比は、順に40:40:20、重量平均分子量40,000、数平均分子量20,000）0.2g、p-ノルマルオクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂（米国特許第4,123,279号明細書に記載されているもの）0.02g、ナフトキノ-1,2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド0.01g、テトラヒドロ無水フタル酸0.1g、安息香酸0.02g、4-〔p-N,N-ビス（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕-2,6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン0.01g、4-〔p-N-（p-ヒドロキシベンゾイル）アミノフェニル〕-2,6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン0.02g、2-トリクロロメチル-5-（4-ヒドロキシスチリル）-1,3,4-オキサジアゾール0.01g、ピクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸にした染料0.02g、モディパーF-200（日本油脂社製フッ素系界面活性剤、30質量%のメチルエチルケトンとメチルイソブチルケトンの混合溶剤溶液）0.06g、メガファックF177（大日本インキ化学工業社製フッ素系界面活性剤、20質量%のメチルイソブチルケトン溶剤）0.02g、メチルエチルケトン15g、1-メトキシ-2-プロパノール10g

【0079】

### ③マット層の形成

感光層の上に特開昭61-28986号公報の実施例1に記載の方法に基づいて、メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸ソーダ=68/20/12の共重合体水溶液を静電スプレーすることによりマット層を設けた。

【0080】

（2）実施例1で得られたアルミニウム支持体の表面に、下記の工程で中間層および感光層を形成して、乾燥後被覆量 $2.5\text{ g/m}^2$ の平版印刷版（ネガ型PS版）を作成した（実施例4）。

### ①親水化処理



アルミニウム支持体を親水化処理する目的で、ケイ酸ソーダ2.5質量%、70℃の水溶液に12秒間浸せきし、その後、スプレーで水洗し乾燥した。

## ②中間層の形成

中間層は、下記組成の親水性下塗り液を塗布し、100℃で20秒間乾燥して形成した。乾燥後の被覆量は $10\text{ mg/m}^2$ であった。

下塗り液成分：メチルメタクリレート／エチルアクリレート／2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム共重合体（60／25／15モル比）0.02g、メタノール100g

【0081】

## ③感光層の形成

中間層の上に下記組成の感光液を塗布し、110℃で1分間乾燥してネガ型感光層を形成した。

感光液成分：下記に示す方法で得られたポリウレタン樹脂（A）5g、4-ジアゾフェニルアミンとホルムアルデヒドの縮合物のドデシルベンゼンスルホン酸塩1.2g、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸0.05g、リン酸0.05g、4-スルホフタル酸0.05g、リン酸トリクレジル0.25g、スチレン-無水マレイン酸共重合体のn-ヘキサノールによるハーフエステル0.1g、ピクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸にした染料0.18g、 $[\text{C}_6\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{1.7}\text{PO}[\text{OH}]_{1.3}$ で表される化合物0.015g、メガファックF177（大日本インキ化学工業社製フッ素系界面活性剤、20質量%のメチルイソブチルケトン溶剤）0.06g、1-メトキシ-2-プロパノール20g、メタノール40g、メチルエチルケトン40g、イオン交換水1g

【0082】

## <ポリウレタン樹脂（A）の製造>

コンデンサーおよびかくはん機を備えた500mL容の3つ口丸底フラスコに、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸11.5g（0.0860mol）、ジエチレングリコール7.26g（0.0684mol）および1,4-ブタンジオール4.11g（0.0456mol）を加え、N,N-ジメチル

アセトアミド 118 g に溶解した。これに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 30.8 g (0.123 mol)、ヘキサメチレンジイソシアネート 13.8 g (0.0819 mol) および触媒としてジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ 0.1 g を添加し、かくはん下、90℃で7時間加熱した。この反応液に、N, N-ジメチルアセトアミド 100 mL、メタノール 50 mL および酢酸 50 mL を加え、かくはんした後に、これを水 4 L 中にかくはんしながら投入し、白色のポリマーを析出させた。このポリマーをろ別し、水洗後、減圧乾燥させることにより、62 g のポリマー（ポリウレタン樹脂（A））を得た。

## 【0083】

（3）実施例1で得られたアルミニウム支持体の表面に、下記の工程で中間層および感光層を形成して、乾燥後被覆量  $1.5 \text{ g/m}^2$  の平版印刷版（光熱変換によってアルカリ可溶性が増すネガ型PS板）を作成した（実施例5）。

## ①中間層の形成

中間層は、下記組成の下塗り液を塗布し、80℃で10秒間乾燥して形成した。乾燥後の被覆量は  $11 \text{ mg/m}^2$  であった。

下塗り液成分：β-アラニン 0.1 g、フェニルホスホン酸 0.05 g、メタノール 40 g、純水 60 g

## 【0084】

## ②感光層の形成

中間層の上に下記組成の感光液をワイヤーバーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型レーザー記録材料用感光層を形成した。

感光液成分：ノニルフェノール 0.05 g、2, 4, 6-トリメトキシジアゾニウム-2, 6-ジメチルベンゼンスホネート 0.3 g、下記に示す方法で得られた架橋剤（B） 0.5 g、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）マルカリンカーMS-4P（丸善石油社製） 1.5 g、2, 6ジメチレン-（4, 5-ナフタレン-1, 3, 3-トリメチルピロール）-4-モノクロロ-5, 6-プロパン-ヘプテン-メチルベンゼンスルホネート（シアニン色素） 0.07 g、アイゼンスピロブルーC-RH（保土ヶ谷化学社製） 0.035 g、メガファックF177（大日本インキ化学工業社製フッ素系界面活性剤、20質量%のメチルイソブ

チルケトン溶剤) 0.01 g、メチルエチルケトン 12 g、メチルアルコール 10 g、1-メトキシ-2-プロパノール 8 g

＜架橋剤 (B) の製造＞

1- { $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル} -4- { $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル} ベンゼンを水酸化カリウム水溶液中でホルマリンと反応させた。反応液を硫酸酸性とし、晶析させ、92%純度の架橋剤 (B) を得た。

【0085】

(4) 実施例 1 で得られたアルミニウム支持体の表面に、下記の工程で中間層および感光層を形成して、乾燥後被覆量  $1.8 \text{ g/m}^2$  の平版印刷版 (光熱変換によってアルカリ可溶性が増すポジ型 PS 板) を作成した (実施例 6)。

①親水化処理

アルミニウム支持体を親水化処理する目的で、ケイ酸ソーダ 1 質量%、 $30^\circ\text{C}$  の水溶液に 10 秒間浸せきし、その後、スプレーで水洗し乾燥した。

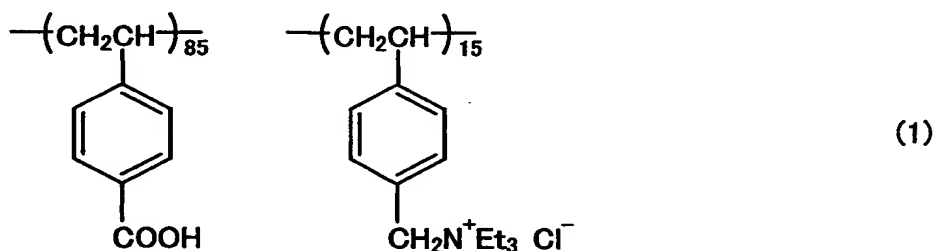
②中間層の形成

中間層は、特開平 10-282645 号公報に記載されている酸基とともにオニウム基を有する下記組成の下塗り液を塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で 10 秒間乾燥して形成した。乾燥後の被覆量は  $15 \text{ mg/m}^2$  であった。

下塗り液成分：下記式 (1) で表される高分子化合物 0.14 g、メタノール 100 g、水 1 g

【0086】

【化 1】



【0087】

③感光層の形成

中間層の上に下記組成の感光液をワイヤーバーを用いて連続的に塗布し、10℃で1分間乾燥してポジ型レーザー露光可能な感光層を形成した。

感光液成分：下記に示す方法で得られたアルカリ可溶性高分子化合物(C) 0.7 g、2,6-ジメチレン-(4,5-ナフタレン-1,3,3-トリメチルピロール)-4-モノクロロ-5,6-プロパン-ヘプテン-メチルベンゼンスルホネート(シアニン色素) 0.1 g、テトラヒドロ無水フタル酸 0.05 g、p-トルエンスルホン酸 0.002 g、ピクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 0.02 g、メガファックF177(大日本インキ化学工業社製フッ素系界面活性剤、20質量%のメチルイソブチルケトン溶剤) 0.05 g、γ-ブチルラクトン 8 g、メチルエチルケトン 8 g、1-メトキシ-2-プロパノール 4 g

【0088】

#### <アルカリ可溶性高分子化合物(C)の製造>

かくはん機、冷却管および滴下ロートを備えた500 mL容の3つ口フラスコにメタクリル酸 31.0 g (0.36 mol)、クロロギ酸エチル 39.1 g (0.26 mol) およびアセトニトリル 200 mL を入れ、氷水浴で冷却しながら混合物をかくはんし、トリエチレンアミン 36.4 (0.36 mol) を約1時間かけて滴下ロートを使って加えた。滴下後、室温で30分間かくはんし、p-アミノベンゼンスルホンアミド 51.7 g (0.30 mol) を加え、油浴にて70℃に温めながら1時間かくはんした。これを水中でスラリー状にし、ろ過後、N-(p-アミノスルフェニル)メタクリルアミドの白色固体を得た。これを5.04 g (0.021 mol) と、メタクリル酸エチル 2.05 g (0.018 mol)、アクリロニトリル 1.11 g (0.021 mol) およびN,N-ジメチルアセトアミド 20 g とを入れ、65℃に加熱して、和光純薬社製「V-65」 0.15 g を混ぜ、窒素気流中で2時間かくはんした。これに、N-(p-アミノスルホフェニル)メタクリルアミド 5.04 g、メタクリル酸エチル 2.05 g、アクリロニトリル 1.11 g、N,N-ジメチルアセトアミド 20 g および「V-65」 0.15 g の混合物を2時間かけて滴下し、反応終了後、メタノールを40 g 加え、30分間混合した後、析出物をろ過し乾燥することで

白色のアルカリ可溶性高分子化合物 (C) (分子量 53, 000) 15 g を得た。

#### 【0089】

(5) 実施例 1 で得られたアルミニウム支持体の表面に、下記の工程で接着層、感光層および保護層を形成して、乾燥後被覆量  $2 \text{ g/m}^2$  の平版印刷版 (レーザー露光可能なホトポリマー型 PS 板) を作成した (実施例 7)。

##### ①接着層の形成

接着層は、下記に示す方法で得られた接着化合物 (D) をホイラーを用いて塗布し、 $170^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥して形成した。乾燥後の被覆量は  $20 \text{ mg/m}^2$  であった。

##### <接着化合物 (D) の製造>

ビーカーにメチレンテトラエトキシシラン 50 g、酢酸 1.1 g、蒸留水 7.7 g およびエタノール 100 g を取り、室温でかくはんして均一な溶媒とした。つぎに、この溶液をかくはん機と還流冷却器を付けた 3 口フラスコに移し、オイルバスに浸して、かくはんしながら浴温を  $80^\circ\text{C}$  に保って 7 時間反応させ、接着化合物 (D) のゾルを得た。

#### 【0090】

##### ②感光層の形成

中間層の上に下記組成の感光液を塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥して光重合系ホトポリマー型感光層を形成した。乾燥後の被覆量は  $1.5 \text{ g/m}^2$  であった。

感光液成分：ペンタエリスルトールテトラアクリレート 1.5 g、ポリ (アリルメタクリレート/メタクリル酸) 共重合モル比 80/20 のコポリマー 2.0 g、1, 2- (p-スチリルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) -s-トリアジン 0.2 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 20 g、メチルエチルケトン 20 g、メガファック F177 (大日本インキ化学工業社製フッ素系界面活性剤、20 質量%のメチルイソブチルケトン溶剤) 0.03 g、油溶性染料 (ピクトリアピュアブルー BOH) 0.02 g

##### ③保護層の形成

感光層の上にポリビニルアルコール (ケン化度 86.5~89 モル%、重合度

1 0 0 0) の 3 質 量 % 水 溶 液 を 塗 布 し、1 0 0 ℃ で 2 分 間 乾 燥 し て 保 護 層 を 形 成 し た。

#### 【 0 0 9 1 】

### 3. 平版印刷版の評価

①実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 1 1 で得られたアルミニウム支持体を用いて作成された感光性平版印刷版を、真空焼き枠中で、透明ポジティブフィルムを通して 1 m の距離から 3 k W のメタルハライドランプにより、5 0 秒間露光を行った後、富士写真フィルム (株) 製 D P - 4 ( 1 : 8 の水希釈液) を現像液とし、リンス液として富士写真フィルム (株) 製 F P 2 - W ( 1 : 1 ) を仕込んだ富士写真フィルム (株) 製自動現像機スタブロン 9 0 0 V に通して処理した。

この平版印刷版を 1 日放置した後、印刷評価した。印刷機はハイデルベルグ社製 S O R - M を用い、湿し水は富士写真フィルム (株) 製 E U - 3 ( 1 : 1 0 0 ) とイソプロピルアルコール ( 1 0 : 1 0 0 ) を用い、インキは大日本インキ化学工業社製トランス G - N 墨を用いた。

#### 【 0 0 9 2 】

②富士写真フィルム (株) 製 D N 3 C ( 1 : 1 ) を現像液とし、リンス液として富士写真フィルム (株) 製 F P 2 W ( 1 : 1 ) を仕込んだ以外は、上記 ( 1 ) と同様の方法により、実施例 4 で得られたアルミニウム支持体を用いて作成された感光性平版印刷版を露光を行い、処理した。

その後、上記①と同様の方法により、印刷評価した。

#### 【 0 0 9 3 】

③実施例 5 で得られたアルミニウム支持体を用いて作成された感光性平版印刷版を出力 5 0 0 m W、波長 8 3 0 n m、ビーム径 1 7  $\mu$  m の半導体レーザーを用いて主走査速度 5 m / 秒で露光した後、パネルヒーターを用いて 1 1 0 ℃ で 3 0 秒間加熱処理し、富士写真フィルム (株) 製 D P - 4 ( 1 : 8 ) を現像液として 3 0 秒間現像した。現像後の表面 S i 元素量は、1 0 . 5 a t m . % であった。

その後、上記①と同様の方法により、印刷評価した。

#### 【 0 0 9 4 】

④実施例 6 で得られたアルミニウム支持体を用いて作成された感光性平版印刷

版を出力 5 0 0 mW、波長 8 3 0 n m、ビーム径 1 7  $\mu$  m の半導体レーザーを用いて主走査速度 5 m / 秒で露光した後、下記組成のアルカリ現像液 1 およびアルカリ現像液 2 で 3 0 秒間現像した。現像処理後、版面の保護の目的でアラビアガムを 3 g / m<sup>2</sup> の量で塗布した。

その後、上記①と同様の方法により、印刷評価した。

アルカリ現像液 1 成分：水酸化ナトリウム 2. 8 質量%、二酸化ケイ素 2. 0 質量%、ノニオン性界面活性剤（プルロニック P E - 3 1 0 0、B A S F 社製）0. 5 質量%、水 9 4. 7 質量%

アルカリ現像液 2 成分：水酸化カリウム 2. 8 質量%、D - ソルビット 2. 5 質量%、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）5 N a 塩 0. 1 質量%、ノニオン性界面活性剤（プルロニック P - 8 5、旭電化工業社製）0. 1 質量%、水 9 4. 5 質量%

#### 【 0 0 9 5 】

⑤実施例 7 で得られたアルミニウム支持体を用いて作成された感光性平版印刷版を 0. 0 1 3 2 mW / c m<sup>2</sup> の露光量で Y A G レーザー露光し、シリケート含有現像液（上記アルカリ現像液 1）で 2 0 秒間現像した。

その後、上記①と同様の方法により、印刷評価した。

#### 【 0 0 9 6 】

評価項目は、以下の通りである。

#### （ 1 ） 版上の湿し水の調整のしやすさ

印刷中に平版印刷版の非画像部の光沢感を目視観察し、5 段階で評価した。

A：優 光沢感のない状態

B：良 ほとんど光沢感のない状態

C：不可 光沢感のある状態

A - B：A と B の中間

B - C：B と C の中間

#### 【 0 0 9 7 】

#### （ 2 ） 水を絞ったときの網点の絡みにくさ

印刷機で、通常の湿し水の量で 1 0 0 0 0 枚刷り込んだ後に、湿し水の少ない

条件で印刷し、印刷物上の網点のつぶれ方を目視観察し、5段階で評価した。

A：優 網点がつぶれていない状態

B：良 網点がほとんどつぶれていない状態

C：不可 網点がつぶれている状態

A-B：AとBの間

B-C：BとCの間

【0098】

### (3) 非画像部の局所的な残膜

現像後の版上で、非画像部の残膜の状態をルーペで観察し、5段階で評価した。

A：優 残膜のない状態

B：良 ほとんど残膜のない状態

C：不可 残膜がある状態

A-B：AとBの間

B-C：BとCの間

【0099】

### (4) ブランケット胴の汚れ

印刷機で5000枚刷り込んだ後に、印刷機を停止し、ブランケット胴の汚れを目視観察し、5段階で評価した。

A：優 ブランケット汚れのない状態

B：良 ほとんどブランケット汚れのない状態

C：不可 ブランケット胴が汚れている状態

A-B：AとBの間

B-C：BとCの間

【0100】

評価結果を第1表に示す。本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体は、上記評価項目のすべてに優れることが分かる（実施例1～7）。

また、実施例1～3ならびに比較例1および2で得られたアルミニウム支持体の（a）第1電解粗面化処理後および（b）陽極酸化処理後の表面の断面模式図



を図 8 ～ 図 1 0 に、比較例 1 1 で得られたアルミニウム支持体の表面の断面模式図を図 1 1 に示す。比較例 1 は浅いくぼみを有し、比較例 2 は深いくぼみを有し、比較例 1 1 はハニカムピットのみを有する。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

第1表 (その1)

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
圧延アルミの状態	アルミ材質	JISA1050	JISA1050	JISA1050	JISA1050	JISA1050	JISA1050	JISA1050
機械的な粗面化	ブラシ毛径	—	0.3	—	—	—	—	—
化学的なエッチング	溶解量 (g/m <sup>2</sup> )	5	5	5	5	5	5	5
デスマット	浸せき時間 (sec)	10	10	10	10	10	10	10
電気化学的な	電気量 (C/dm <sup>2</sup> )	200	200	200	200	200	200	200
予備粗面化	液種類	塩酸1wt%	塩酸1wt%	硝酸1wt%	塩酸1wt%	塩酸1wt%	塩酸1wt%	塩酸1wt%
	周波数 (Hz)	120	120	DC	120	120	120	120
	液温度 (℃)	35	35	50	35	35	35	35
うねり	0.3 μm以上のうねり (個)	44	50	50	44	44	44	44
チャート	1.0 μm以上のうねり (個)	1	2	0	1	1	1	1
化学的なエッチング	溶解量 (g/m <sup>2</sup> )	0.3	0.3	5	0.3	0.3	0.3	0.3
デスマット	浸せき時間 (sec)	10	10	10	10	10	10	10
電気化学的な	電気量 (C/dm <sup>2</sup> )	210	210	210	210	210	210	210
粗面化	液種類	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%
	液温度 (℃)	50	50	50	50	50	50	50
化学的なエッチング	溶解量 (g/m <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
デスマット	浸せき時間 (sec)	10	10	10	10	10	10	10
陽極酸化	皮膜量 (g/m <sup>2</sup> )	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
うねり	0.3 μm以上のうねり (個)	52	58	55	52	52	52	52
チャート	1.0 μm以上のうねり (個)	1	2	0	1	1	1	1
算術平均粗さ (μm)		0.39	0.43	0.38	0.39	0.39	0.39	0.39
85度光沢度		26.7	25	17.7	26.7	26.7	26.7	26.7
印刷評価	版上の湿し水の調整のしやすさ	A	A	A	A	A	A	A
	水を絞った時の網点の絡みにくさ	A-B	A-B	A-B	A-B	A-B	A-B	A-B
	非画像部の局所的な残膜	A	A	A	A	A	A	A
	ブランケット胴の汚れにくさ	A	A	A	A	A	A	A
	総合評価	A	A	A	A	A	A	A

【0102】

【表 2】

第1表 (その2)

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
圧延アルミの状態 機械的な粗面化 化学的なエッチング デスマット 電気化学的な 予備粗面化	アルミ材質	JISA3005	JISA3005	JISA1050	JISA1050	JISA1050	JISA1050
	ブラシ毛径	—	—	—	—	0.3	0.48
	溶解量 (g/m <sup>2</sup> )	5	5	5	15	15	5
	浸せき時間 (sec)	10	10	10	10	10	10
	電気量 (C/dm <sup>2</sup> )	100	200	600	400	300	210
	液種類	塩酸1wt%	塩酸1wt%	塩酸1wt%	硝酸2wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%
	周波数 (Hz)	60	60	60	60	60	60
	液温度 (℃)	35	35	60	30	30	50
	うねり	0.3	46	51	50	53	64
	チャート	0	12	10	2	1	8
化学的なエッチング デスマット 電気化学的な 粗面化	溶解量 (g/m <sup>2</sup> )	0.3	0.3	0.3	2	2	1
	浸せき時間 (sec)	10	10	10	10	10	10
	電気量 (C/dm <sup>2</sup> )	210	210	—	—	—	—
	液種類	硝酸1wt%	硝酸1wt%	—	—	—	—
	液温度 (℃)	50	50	—	—	—	—
	溶解量 (g/m <sup>2</sup> )	0.2	0.2	—	—	—	—
	浸せき時間 (sec)	10	10	—	—	—	—
	皮膜量 (g/m <sup>2</sup> )	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
	うねり	35	54	55	50	52	67
	チャート	0	11	12	1	0	9
算術平均粗さ (μm) 8.5度光沢度 印刷評価	版上の湿し水の調整のしやすさ	0.3	0.46	0.56	0.56	0.51	0.53
	水を校った時の網点の絡みにくさ	39.1	24.6	24.3	23.5	22.8	25.7
	非画像部の局所的な残膜	B	A	A-B	B-C	B-C	A-B
	ブラケット網の汚れにくさ	A-B	A-B	A	A	A	A
	総合評価	B-C	C	C	A-B	A-B	C
		A	B	B-C	B-C	B	B-C
		B	B-C	B-C	B-C	B-C	B-C

【0103】

【表 3】

第1表 (その3)

		比較例					
		7	8	9	10	11	
圧延アルミの状態 機械的な粗面化 化学的なエッチング デスマット 電気化学的な 予備粗面化	アルミ材質	JISA1050	JISA3005	JISA1050	JISA1050	JISA1050	
	ブラシ毛径	0.48	—	—	—	—	
	溶解量 (g/m <sup>2</sup> )	5	5	5	5	5	
	浸せき時間 (sec)	10	10	10	10	10	
	電気量 (C/dm <sup>2</sup> )	200	200	200	200	270	
	液種類	塩酸1wt%	塩酸1wt%	塩酸1wt%	塩酸1wt%	硝酸1wt%	
	周波数 (Hz)	120	60	120	120	60	
	液温度 (℃)	35	35	35	35	50	
	うねり チャート 化学的なエッチング デスマット 電気化学的な 粗面化	0.3 μm以上のうねり (個)	55	46	44	44	32
		1.0 μm以上のうねり (個)	10	12	1	1	0
溶解量 (g/m <sup>2</sup> )		0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	
浸せき時間 (sec)		10	10	10	10	10	
電気量 (C/dm <sup>2</sup> )		210	360	270	360	—	
液種類		硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	—	
液温度 (℃)		50	50	50	50	—	
溶解量 (g/m <sup>2</sup> )		0.2	0.2	0.2	0.2	—	
浸せき時間 (sec)		10	10	10	10	—	
陽極酸化		皮膜量 (g/m <sup>2</sup> )	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
うねり チャート 算術平均粗さ (μm) 85度光沢度 印刷評価	0.3 μm以上のうねり (個)	61	54	71	79	32	
	1.0 μm以上のうねり (個)	11	11	8	43	0	
	算術平均粗さ (μm)	0.61	0.57	0.59	0.66	0.29	
	85度光沢度	19.2	21.3	19.1	13.2	32.2	
	版上の湿し水の調整のしやすさ 水を絞った時の網点の絡みにくさ 非画像部の局所的な残膜 プランケット洞の汚れにくさ 総合評価	A	A	A	A	C	
		A-B	A-B	A-B	A	C	
		C	B-C	B-C	C	A	
		B-C	C	B-C	C	A	
		C	B-C	B-C	C	C	

【0104】

## 【発明の効果】

平版印刷版用アルミニウム支持体についてその表面特性を特定範囲に規定した結果、良好な印刷性能を有する支持体を提供することが可能であり、しかもその

良好な支持体を的確に判断し生産管理に結びつけ、品質の安定を確保することができる。

また、平版印刷版用アルミニウム支持体の製造において、第 1 電解粗面化後の表面特性を特定範囲に規定することで、ブランケット胴が汚れにくく、非画像部に局所的な残膜がなく、印刷時の湿し水の微調整がしやすく、かつ、水を絞ったときにインキが絡みにくい支持体を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に用いられる機械粗面化処理に使用するブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

【図 2】 本発明に用いられる交流を用いた電気化学的粗面化処理に用いる台形波の一例を示す波形図である。

【図 3】 本発明に用いられる直流粗面化処理におけるアノードおよびカソード電解処理セルの配置の一例を示す側面図である。

【図 4】 一つの槽にカソード電極とアノード電極を配置した本発明に用いられる電解処理セル構造の一例を示す説明図である。

【図 5】 本発明に用いられる交流粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

【図 6】 本発明に用いられる交流粗面化処理用ラジアル型セルを二基直列配置した例を示す側面図である。

【図 7】 化学的なエッチング処理、デスマット処理および水洗処理をスプレー処理にて行うための処理槽の概略図である。

【図 8】 実施例 1～3 の本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の表面の断面模式図である。(a) は第 1 電解粗面化後、(b) は陽極酸化後のものである。

【図 9】 比較例 1 のアルミニウム支持体の表面の断面模式図である。(a) は第 1 電解粗面化後、(b) は陽極酸化後のものである。

【図 10】 比較例 2 のアルミニウム支持体の表面の断面模式図である。(a) は第 1 電解粗面化後、(b) は陽極酸化後のものである。

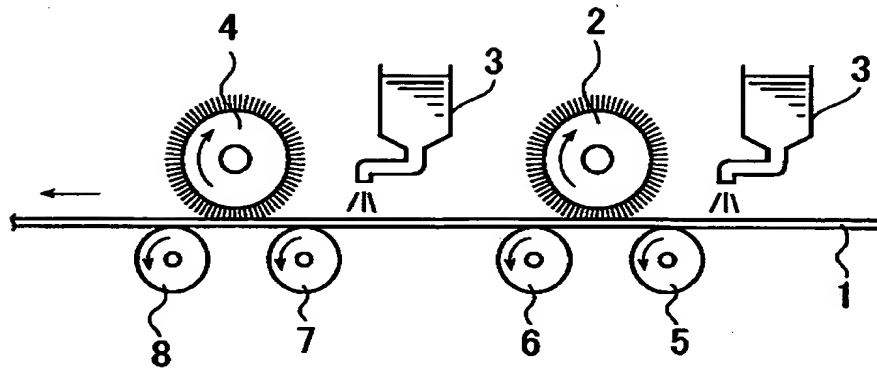
【図 11】 比較例 11 のアルミニウム支持体の表面の断面模式図である。

【符号の説明】

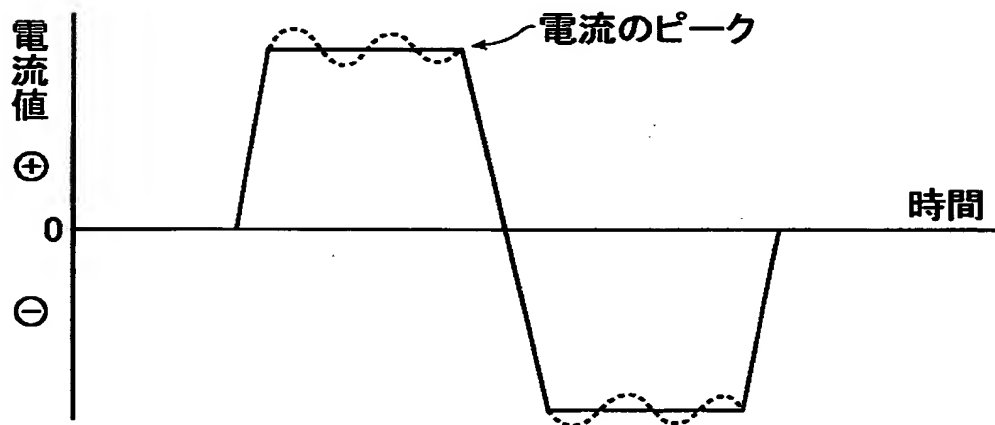
- 1 アルミニウム板
- 2、4 ローラ状ブラシ
- 3 研磨スラリー液
- 5、6、7、8 支持ローラ
- 1 1 アルミニウム板
- 1 2 ラジアルドラムローラ
- 1 3 a、1 3 b 主極
- 1 4 電解処理液
- 1 5 電解液供給口
- 1 6 スリット
- 1 7 電解液通路
- 1 8 補助陽極
- 1 9 a、1 9 b サイリスタ
- 2 0 交流電源
- 2 8 陰極
- 2 9 直流電源
- 3 0 陽極
- 3 1 パスロール
- 4 0、4 1 主電解槽
- 5 0、5 1 補助陽極槽
- 6 0 処理槽
- 6 1 スプレー管
- 6 2 ニップローラ

【書類名】 図面

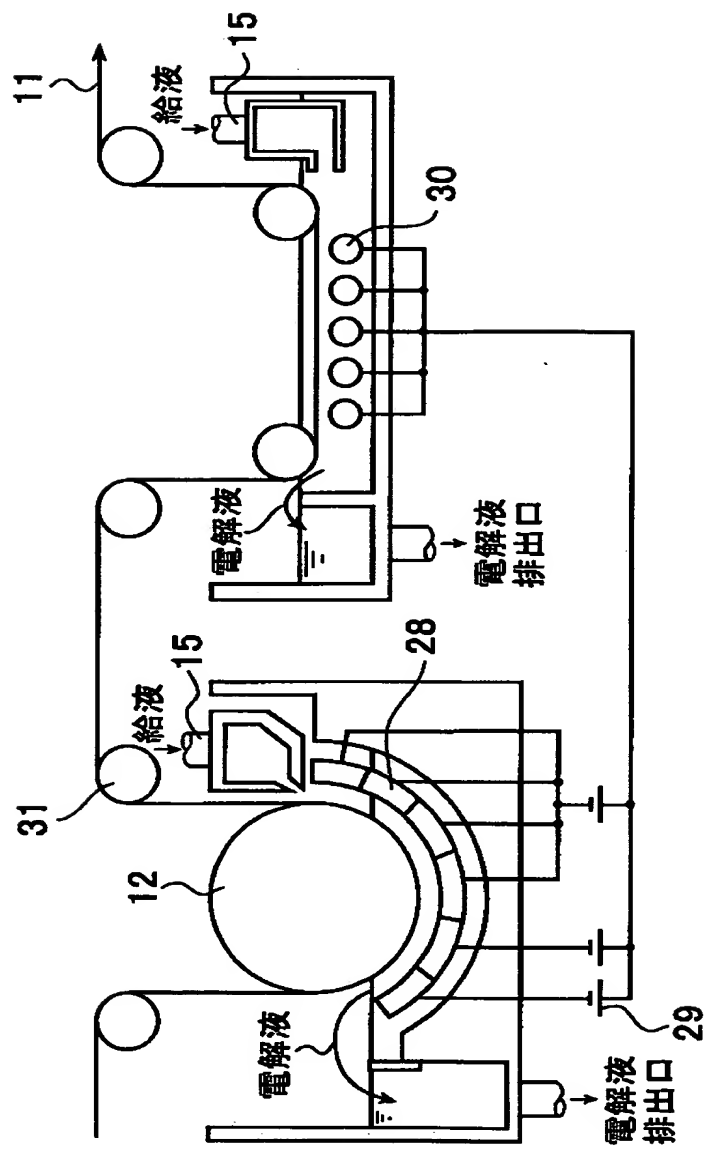
【図 1】



【図 2】

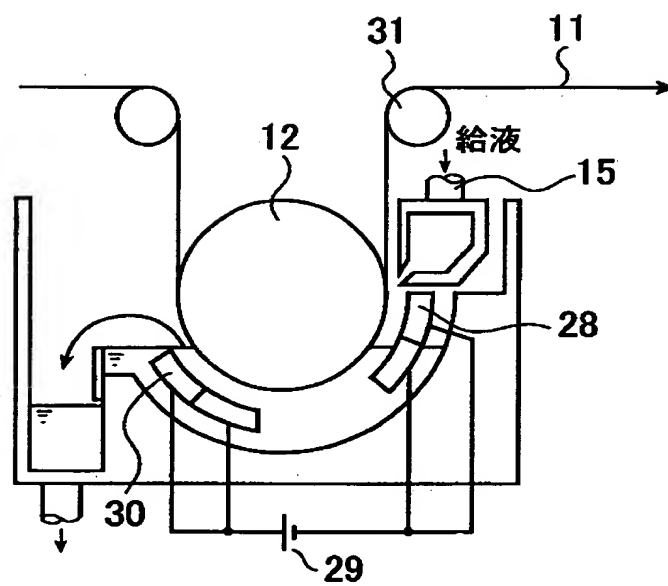


【図3】

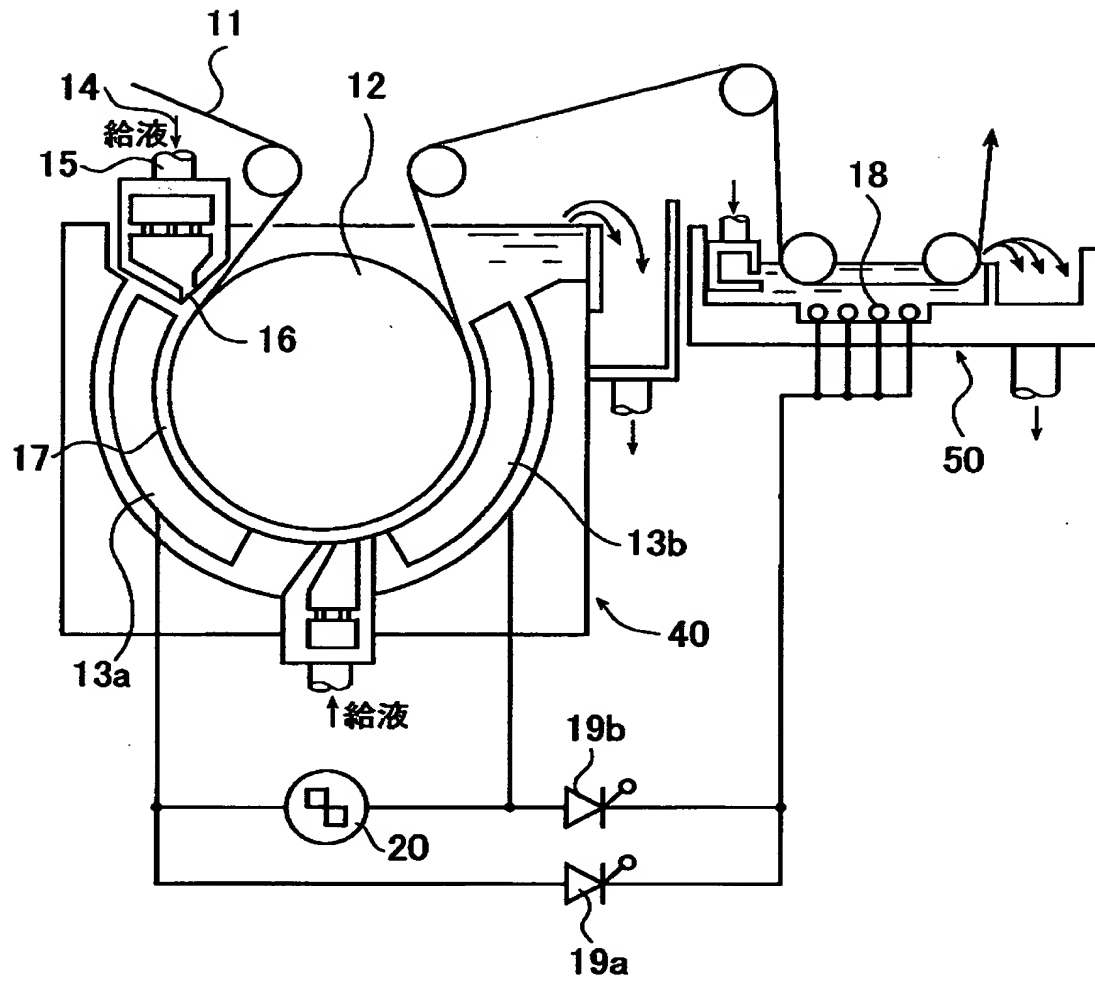




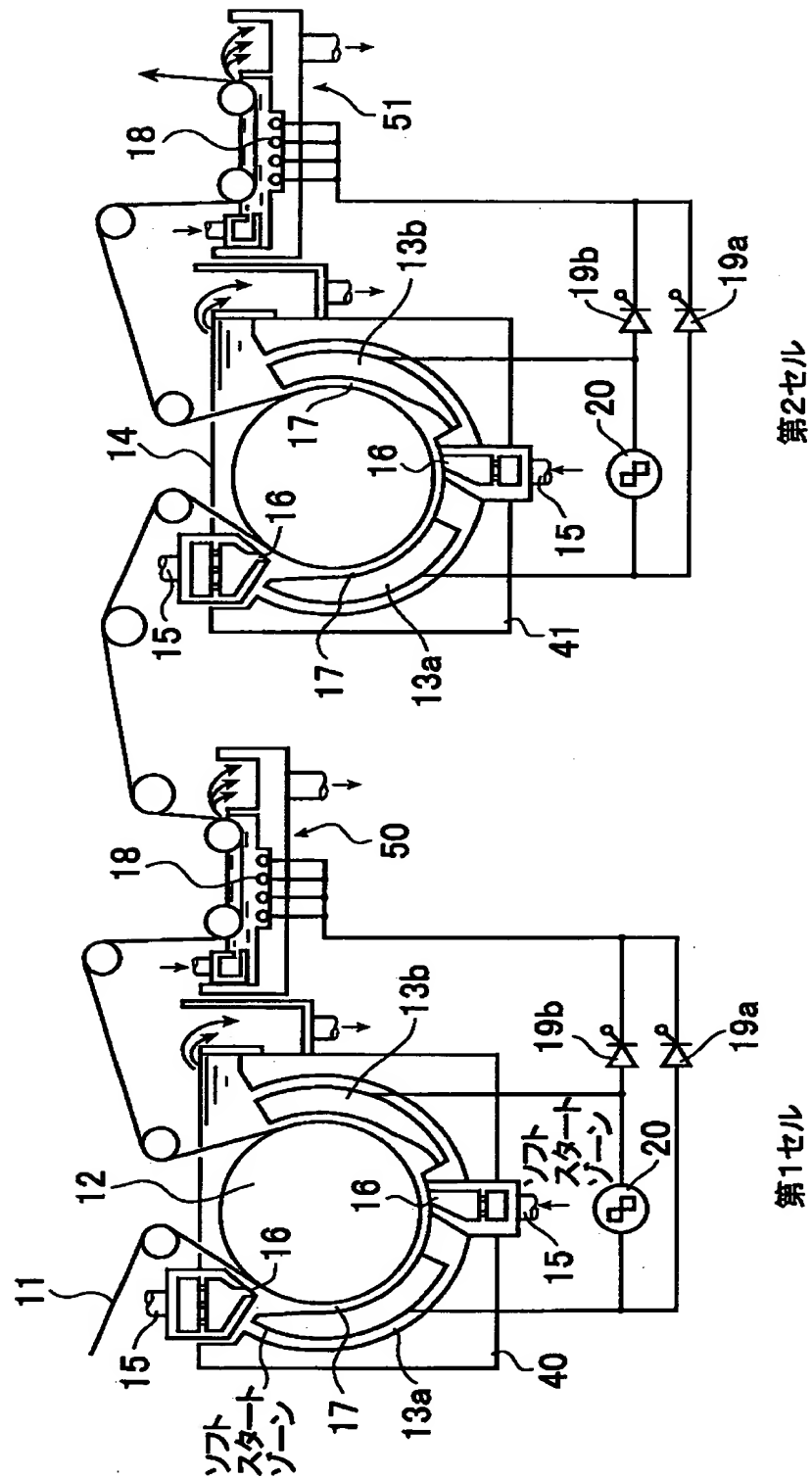
【図 4】



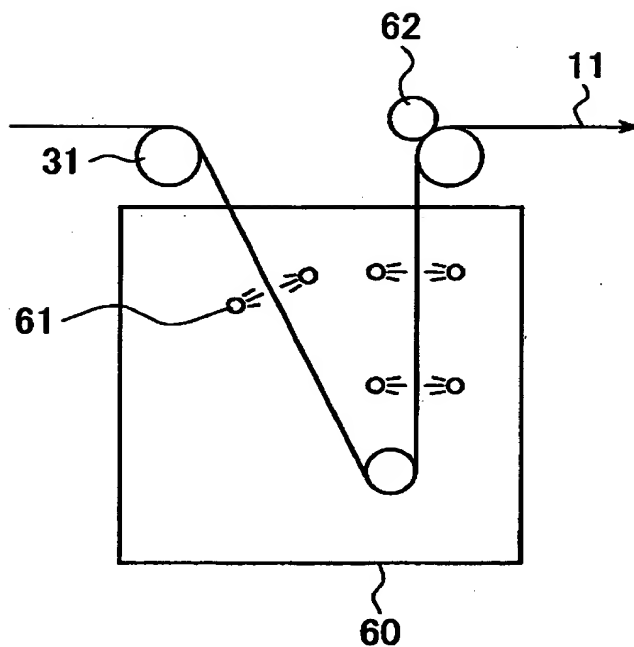
【図 5】



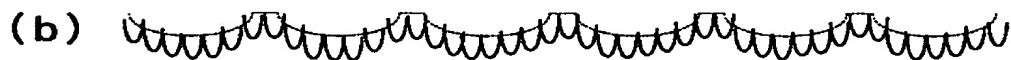
【図 6】



【図7】



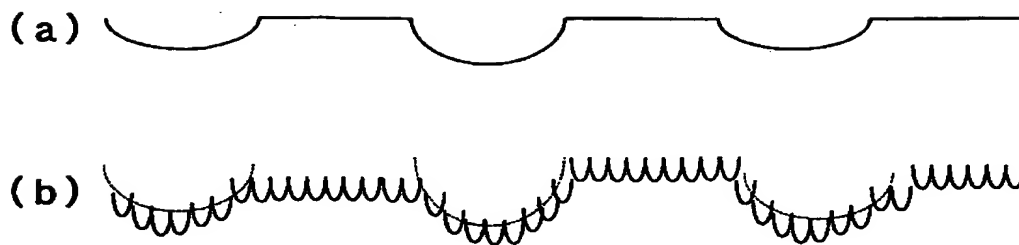
【図8】



【図9】



【図10】



【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】ブランケット胴が汚れにくく、非画像部に局所的な残膜がなく、印刷時の湿し水の微調整がしやすく、かつ、水を絞ったときにインキが絡みにくい平版印刷版用アルミニウム支持体の提供。

【解決手段】アルミニウム板を、少なくとも、電解粗面化工程を2工程以上有し、かつ、該工程の間にエッチング工程またはデスマット工程を有する処理工程で処理して得られる平版印刷板用アルミニウム支持体であって、

支持体表面について、測定したろ波うねり曲線において、深さ0.3  $\mu\text{m}$ 以上のうねりが35～60個、深さ1.0  $\mu\text{m}$ 以上のうねりが5個以下であり、

支持体表面について、算術平均粗さが、0.35～0.5  $\mu\text{m}$ であり、

支持体表面の全面に、直径0.5～2  $\mu\text{m}$ の均質なハニカムピットを有することを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社